

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-338719

(43) 公開日 平成10年(1998)12月22日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	FI
C 08 F 220/10		C 08 F 220/10
B 05 D 1/36		B 05 D 1/36
7/24	3 0 2	7/24
C 08 G 81/02		C 08 G 81/02
C 09 D 5/00		C 09 D 5/00
		B
		3 0 2 P
		A
審査請求 未請求 請求項の数11 FD (全 9 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号 特願平9-163353

(22) 出願日 平成9年(1997)6月5日

(71) 出願人 000230054

日本ペイント株式会社  
大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号

(72) 発明者 森本 孝夫

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペ  
イント株式会社内

(72) 発明者 高木 雄

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペ  
イント株式会社内

(72) 発明者 田辺 久記

大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペ  
イント株式会社内

(74) 代理人 弁理士 赤岡 通夫 (外1名)

(54) 【発明の名称】 フィルム形成性親水性樹脂および塗料組成物

(57) 【要約】

【課題】 熱硬化性水性塗料へ高い構造粘性を付与し、  
タレ性およびワキ性を改善する。【解決手段】 カルボキシル基末端（メタ）アクリル酸  
エステルモノマー、水酸基含有エチレン性不飽和モノマ  
ー、炭素数6～18の飽和炭化水素基を含むアクリルモ  
ノマー、およびその他のエチレン性不飽和モノマーの共  
重合体を、末端水酸基ポリエステル樹脂へエステル交換  
によってグラフトする。このアクリルグラフトポリエス  
テル樹脂を塩基で中和し、硬化剤および顔料と共に水性  
媒体中に分散する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) カルボキシル基末端(メタ)アクリル酸エステル、

(b) 水酸基含有エチレン性不飽和モノマー、

(c) 炭素数6~18の飽和炭化水素基を有するアクリルモノマー、および

(d) 他のエチレン性不飽和モノマーの共重合体であつて、酸価10~100、水酸基価50~300、数平均分子量5000~100,000を有するアクリル樹脂。

【請求項2】 前記カルボキシル基末端(メタ)アクリル酸エステル(a)は、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとε-カプロラクトンとの付加物、またはヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとネオペンチルグリコールカーボネートの付加物から選ばれる水酸基末端(メタ)アクリル酸エステルと、無水コハク酸、無水グルタル酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸または無水トリメリット酸より選ばれる多塩基性カルボン酸無水物との反応生成物である請求項1のアクリル樹脂。

【請求項3】 カルボキシル基末端(メタ)アクリル酸エステル成分(a)の少なくとも30モル%はヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート/ネオペンチルグリコールカーボネート付加物と前記多塩基性カルボン酸無水物の反応生成物である請求項2のアクリル樹脂。

【請求項4】 前記水酸基含有エチレン性不飽和モノマー(b)は、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、および4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートから選ばれる請求項1のアクリル樹脂。

【請求項5】 前記炭素数6~18の飽和炭化水素基を有するアクリルモノマーは、炭素数6~18のアルキル(メタ)アクリレート、シクロヘキシルメタアクリレート、グリシジル(メタ)アクリレートと炭素数6~18のアルカン酸との付加物、またはメタクリルイソシアネートと炭素数6~18のアルカノールとの付加物から選ばれる請求項1のアクリル樹脂。

【請求項6】 請求項1ないし5のいずれかのアクリル樹脂50~90重量%と、末端水酸基ポリエステル樹脂50~10重量%とよりなり、アクリル樹脂はエステル交換反応によってポリエステル樹脂へグラフトしている親水性アクリル変性ポリエステル樹脂。

【請求項7】 前記ポリエステル樹脂は、酸価15未満、数平均分子量1,000~10,000である請求項6の親水性樹脂。

【請求項8】 請求項6または7の親水性樹脂およびその硬化剤が中和塩基を含む水性媒体中に分散している熱硬化性水性塗料。

【請求項9】 顔料を含んでいる請求項8の水性塗料。

【請求項10】 被塗物に請求項9の水性塗料を塗装し、その塗膜の上にウェット・オン・ウェットでクリアー塗料を塗装し、両者を同時に焼付けることを特徴とする2コート/1ベーク塗装方法。

【請求項11】 請求項8または9の水性塗料を塗装した物体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】 背景技術

本発明は、外部架橋剤を使って熱硬化し得るフィルム形成性親水性樹脂、および該樹脂を含む熱硬化性水性塗料に関する。

【0002】 環境汚染の懸念から、有機溶剤を使用しない塗料への関心が高まっている。その一つとして水性塗料がある。水性塗料に固有の問題の一つは、作業性及び仕上がり外観が湿度によって影響され易いことである。すなわち高湿度環境ではタレおよびワキが発生し易くなり、仕上がり外観が低下する。特に自動車のように外観が尊重される分野では深刻である。

【0003】 タレおよびワキは、塗料の塗装時の粘度と不揮発分に関係している。すなわち高粘度高不揮発分になればなるほどタレおよびワキは発生しにくい。しかし塗装時水で希釈して塗装可能な粘度まで下げなければならぬから、低粘度と高不揮発分とは両立不可能である。この問題を解決する方法の一つとして、ビヒクル樹脂をエマルジョン、ゾルなどの分散系とし、構造粘性を持たせるようにすればよい。これにより、塗装時ずれ応力を加えることにより見掛けの粘性率が小さくなるから作業性を満足し、被塗物に付着してずれ応力が除去されれば見掛けの粘性率が上昇してタレを生じ難くなる。ワキの発生も不揮発分をあまり下げなくてすむので解決できる。また、被塗物へ付着した塗膜の見掛け粘度の上昇は水分の蒸発に依存しないので、タレおよびワキの発生は塗装環境の湿度に影響されない。

【0004】 この思想を取り入れた水性塗料はこれまで数多く提案されている。これらは特開平4-25582、特開平8-12925に代表されているように別成分の粒子サスペンションを添加したもの、および特開平4-233926、特開平7-74320に代表されるように疎水性樹脂のコアを親水性樹脂のシエルで覆った樹脂サスペンションとしたものに大別できる。しかしながらこれらは構造粘性の発現の程度、塗料の貯蔵安定性、耐水性を含む硬化塗膜の性能を同時に満足させるものではなかった。

【0005】 本発明の水性塗料は、後者のタイプ、すなわち疎水性樹脂のコアと親水性樹脂のシエルよりなる樹脂サスペンションに属するが、構造粘性の発現、貯蔵安定性、硬化塗膜の性能のすべての満足させる。

## 【0006】 本発明の概要

本発明は、一面において(a)カルボキシル基末端(メタ)アクリル酸エステル、(b)水酸基含有エチレン性

不飽和モノマー、(c)炭素数8~18の飽和炭化水素基を有するアクリルモノマー、および(d)他のエチレン性不飽和モノマーの共重合体であって、酸価10~100、水酸基価50~300、数平均分子量5,000~100,000を有するアクリル樹脂を提供する。

【0007】他の面において、本発明は、上記アクリル樹脂50~90重量%と、末端水酸基ポリエステル樹脂50~10重量%とよりなり、アクリル樹脂はエステル交換反応によってポリエステル樹脂へグラフトしている親水性アクリル変性ポリエステル樹脂を提供する。

【0008】さらに他の面において、本発明は、上記親水性樹脂、その硬化剤、および顔料が、中和塩基を含む水性媒体中に分散している熱硬化性水性塗料が提供される。

【0009】本発明はまた、本発明の熱硬化性水性塗料をベースコートとし、その上にクリアーコートを上塗りした2コート/1ベーク塗装方法を含む。

【0010】本発明の利益は、前記の親水性アクリル変性ポリエステル樹脂によって達成される。グラフトしたアクリル樹脂は、カルボキシル基が主鎖を構成する炭素原子から離れた位置にあるアクリレートモノマー(a)と、バルキーな疎水性飽和炭化水素基を有するモノマー(b)を共重合モノマー成分として含んでいる。このためこの樹脂を中和して水中に分散した時、モノマー

(a)の主鎖から離れた位置にあるカルボキシル基によってシエルの水和層の厚みが増し、モノマー(b)のバルキーな飽和炭化水素基が水中で相互に反撥し合うように作用し、大きい構造粘性が付与される。すなわちクソトロピーインデックス(TI値)が高まる。

【0011】親水性アクリル樹脂は、エステル交換反応によって疎水性のポリエステル樹脂へグラフトしているので、単なるブレンドよりなるコア/シエル構造と違って分離に対して安定であり、これが塗料の貯蔵安定性と、塗膜性能の向上に貢献する。

#### 【0012】好ましい実施態様

##### 親水性アクリル変性ポリエステル樹脂

ポリエステル樹脂へグラフトされるアクリル樹脂は、

(a)カルボキシル基末端(メタ)アクリル酸エステル、(b)水酸基含有エチレン性不飽和モノマー、

(c)炭素数6~18の飽和炭化水素基含有アクリルモノマー、および(d)他のエチレン性不飽和モノマーを共重合することによって製造することができる。

【0013】モノマー(a)の具体例の第1のクラスは、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、4-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートのようなヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートと、無水コハク酸、無水グルタル酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、または無水トリメリット酸のような多塩基性カルボン酸無水物との反応により得られるハーフ

エステルである。

【0014】他のクラスの具体例は、上記のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとε-カプロラクトンとの付加物、または上記のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートとネオペンチルグリコールカーボネート

(5, 5-ジメチル-2-オキソ-1, 3-ジオキサソもしくはジメチルトリメチレンカーボネートとも呼ばれる)との付加物と、上記の多塩基酸無水物との付加生成物である。2-ヒドロキシエチルアクリレート、および2-ヒドロキシエチルメタアクリレートとε-カプロラクトンとの付加物は、それぞれプラクセルFA-1およびFM-1としてダイセル化学工業(株)から市販されている。ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート/ネオペンチルグリコールカーボネート付加物の多塩基酸ハーフエステルは、本出願人が共同出願人である特開平8-157424に開示されている。

【0015】多塩基性カルボン酸無水物としてはヘキサヒドロ無水フタル酸が好ましい。また、カルボキシル基は重合部位から遠く離れているのが好ましいので、特開平8-157424に開示されているヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート/ネオペンチルグリコールカーボネートのハーフエステルが好ましい。

【0016】カルボキシル基含有モノマーは、単独でも混合物でも良いが、共重合体が十分に高い構造粘性を示すためには特開平8-157424に開示されている開環したネオペンチルグリコールカーボネートを含んでいるモノマーがモノマー(a)全体の少なくとも30モル%を占めるのが好ましい。

【0017】モノマー(b)の具体例は、先に述べたヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートがその典型である。モノマー(c)の具体例は、ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレートのような炭素数6~18のアルキル(メタ)アクリレート、およびシクロヘキシル(メタ)アクリレートがある。グリンジルメタアクリレートとカプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸のような炭素数6~18のアルカン酸との付加物でもよい。メタクリルイソシアネートと2-エチルヘキサノール、ラウリルアルコール、ステアリルアルコールのような炭素数6~18のアルカノールとの付加物でもよい。

【0018】その他のエチレン性不飽和モノマー(d)の具体例は、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、t-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレートのような(メタ)アクリル酸エステル、スチレン、α-メチルスチレン、ビニルトルエンなどのスチレンおよびその誘導体、アクリロニトリル、アクリルアミド、N, N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、

N, N-ジブチル (メタ) アクリルアミドのようなニトリルおよびアミドモノマー、およびエチレン、プロピレンのようなオレフィンである。

【0019】共重合体の酸価は10~100、好ましくは20~60であり、水酸基価は50~300、好ましくは60~250であるから、共重合体のモノマー組成はこれに対応していなければならない。具体的にはモノマー (a) を2~60重量%、好ましくは4~40重量%、モノマー (b) を2~40重量%、モノマー (c) を30~80重量%、好ましくは40~60重量%使用し、残りをモノマー (d) とすることによって目標とする酸価および水酸基価が得られるような組成を選べばよい。

【0020】共重合体の数平均分子量は5,000~100,000、好ましくは10,000~80,000の範囲がよい。重合は溶液重合法によって行う。このアクリル樹脂はポリエステル樹脂へグラフトされる。その方法は、あらかじめ合成したポリエステル樹脂の溶液中で重合してもよいし、両者を別々に合成し、エステル交換反応によって結合してもよい。これは両者を溶液状態で混合し、130~200℃に加熱すればよい。

【0021】良く知られているように、ポリエステル樹脂は必須成分として多価カルボン酸と多価アルコールを重縮合することによって製造される。他の反応成分として、少割合のモノカルボン酸、ヒドロキシカルボン酸、ラクトンなどを含むことができる。

【0022】酸成分の例は、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、無水トリメリット酸、テトラブロム無水フタル酸、テトラクロロ無水フタル酸、無水ピロメリット酸などの芳香族多価カルボン酸および酸無水物；ヘキヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、1,4-および1,3-シクロヘキサジカルボン酸などの脂環族多価カルボン酸および酸無水物；無水マレイン酸、フマル酸、無水コハク酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸などの脂肪族多価カルボン酸および酸無水物がある。少割合のヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシビバリン酸、12-ヒドロキシステアリン酸など、およびモノカルボン酸例えば安息香酸、t-ブチル安息香酸などを含んでもよい。

【0023】多価アルコール成分としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサジオール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、ネオペンチルグリコール、1,9-ノナンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールエステル、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、2,2,4-トリメチルペンタンジオール、水素化ビスフェノールAなどのジオール類、およびトリメチロ

ールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリン、ペンタエリスリトールなどの三価以上のポリオール類がある。

【0024】ポリエステル樹脂へカージュラE10 (シエル社製パーサティック酸グリシジルエステル)、YOA10, YOA20, YOA30 (ダイセル化学工業社製α-オレフィンモノエポキシド) のようなモノエポキシド化合物を反応させてもよい。

【0025】ポリエステル樹脂は酸価15未満であり、数平均分子量1,000~10,000であることが好ましい。

【0026】アクリル樹脂をグラフトしたポリエステル樹脂は、アクリル樹脂50~90重量%、好ましくは60~80重量%、ポリエステル樹脂50~10重量%、好ましくは40~20重量%含むのが良い。塩基で中和して水性媒体に分散した時、この割合であれば高い構造粘性を示すコア/シエル構造の分散液を形成する。

【0027】グラフト後のポリエステル樹脂は、数平均分子量9,000~200,000、好ましくは40,000~150,000を有し、酸価20~90、好ましくは30~70を有する。この数平均分子量範囲は水に分散可能でしかも堅牢な塗膜を形成し得る範囲であり、酸価の範囲はやはり水に分散可能でしかも構造粘性が所望値へ高まる範囲である。

#### 【0028】水性塗料組成物

このようにして製造したアクリル変性ポリエステル樹脂は、塩基で中和して水中に分散される。中和塩基の量は、樹脂酸価に対して0.3~1.4当量、好ましくは0.5~1.2当量である。塩基としては、アルカリ金属の水酸化物およびアンモニア水のような無機塩基、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、イソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、2-メチル-2-アミノプロパノール、モルホリン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、ピペラジン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、ジメチルドデシルアミンなどのアミンが使用できる。トリエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミンが好ましい。

【0029】塗料化は、このように中和して水性媒体に分散したアクリル変性ポリエステル樹脂の水性ワニスへ、硬化剤、顔料および慣用の添加剤を分散することによって行われる。

【0030】ポリエステル樹脂の硬化剤は塗料分野では良く知られている。その一つはアミノ樹脂であって具体的にはジー、トリー、テトラ、ペンター、ヘキサ、メチロールメラミンおよびそれらのアルキルエーテル化物 (アルキルはメチル、エチル、プロピル、イソプロピ

ル、ブチル、イソブチル等)、尿素-ホルムアルデヒド縮合物、尿素-メラミン共縮合物などを挙げることができる。メラミン樹脂が好ましい。

【0031】アミノ樹脂を硬化剤として使用する場合は、パラトルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ジノニルナフタレンスルホン酸などのスルホン酸、およびこれらのスルホン酸と塗膜の焼付温度で解離するアミンとの塩を触媒として使用することができる。

【0032】ポリイソシアネート化合物をブロック剤でブロックしたブロックポリイソシアネート化合物を硬化剤として使用してもよい。

【0033】ポリイソシアネート化合物の例は、ヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネート類、イソホロンジイソシアネート(IPDI)などの脂環族ジイソシアネート類、キシリレンジイソシアネート(XDI)などの芳香脂環族ジイソシアネート類、トリレンジイソシアネート(TDI)、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)などの芳香族ジイソシアネート、これらジイソシアネート化合物の二量体、三量体、トリメチロールプロパン等の多価アルコールもしくは水との付加物などである。

【0034】ブロック剤としては、メチルエチルケトオキシム、アセトキシム、シクロヘキサノンオキシム、アセトフェノンオキシム、ベンゾフェノンオキシムなどのオキシム類、m-クレゾール、キシレノールなどのフェノール類、メタノール、エタノール、ブタノール、2-エチルヘキサノール、シクロヘキサノール、エチレングリコールモノエチルエーテルなどのアルコール類、ε-カプロラクタムなどのラクタム類、マロン酸ジエステル、アセト酢酸エステルなどのジケトン類、チオフェノールなどのメルカプタンがある。ジケトン類(活性メチレン化合物)でブロックしたポリイソシアネート化合物が好ましい。ブロックポリイソシアネート化合物を使用する場合は、触媒としてジブチルスズジラウレートのようなスズ化合物を添加する。

【0035】本発明の塗料組成物は慣用の顔料を含むことができる。その例は、二酸化チタン、亜鉛華、カーボンブラック、黄色酸化鉄、各種レーキ顔料、アルミニウムフレーク、チタンマイカなどの着色顔料および光輝顔料、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、クレイ等の体質顔料である。顔料は分散用樹脂を使用して顔料ペーストをつくり、これを水性ワニスへ他の成分と共に添加する。消泡剤、分散剤、表面調整剤などの他の慣用の添加剤を添加しても良いことは勿論である。

【0036】本発明の塗料組成物は、例えば自動車ボディの塗装仕上げに使用されるベースコートに使用するのに特に適している。この塗装方法は電着塗層および中塗りが施された面に、本発明のメタリックまたはソリッドカラーベース塗料を塗装し、その上に溶剤型または水性

または粉体クリヤーコート塗料をウェット・オン・ウェットで塗装し、両者を同時に焼付けて仕上げるができる。

【0037】以下の製造例および実施例において、「部」および「%」は特記しない限り重量基準による。

#### 【0038】ポリエステル樹脂

##### 製造例1

反応器に、1,9-ノナンジオール613部、トリメチロールプロパン114部、アジピン酸105部、無水フタル酸536部をキシレン30部とともに仕込み、昇温して反応により生成する水をキシレンと共沸しながら除去した。

【0039】還流開始から約2時間かけて温度を190℃にし、カルボン酸相当の酸価が85になるまで攪拌と脱水を継続し、次に140℃まで冷却した。この温度を保持しカージュラE10(パーサティック酸グリシジルエステル、シエル社製)205部を30分間で滴下し、その後2時間攪拌を継続して、反応を終了した。酸価5、水酸基価120、数平均分子量2350のポリエステル樹脂を得た。

#### 【0040】カルボキシル基末端アクリルモノマーの合成

##### 製造例2

反応容器に、2-ヒドロキシエチルメタクリレート130部、ヘキサヒドロ無水フタル酸154部、4-メトキシフェノール0.142gを仕込み、空気を吹込みながら120℃に加熱した。30分間攪拌下、空気吹込みをしながら同温度を維持し、IRスペクトルで1800cm<sup>-1</sup>付近で酸無水物の吸収の消失を確認した後冷却した。得られた液体をメタノール中へ滴下し、ゲル成分が含まれていないことを確認した。さらに酸価測定値から分子量を計算し、計算値と理論値が一致していることを確認した。

##### 【0041】製造例3

製造例2と同様にして、4-ヒドロキシブチルアクリレートと無水フタル酸からカルボキシル基末端アクリル酸エステルモノマーを合成した。

##### 【0042】製造例4

製造例2と同様にして、ブラクセルFM-1(ダイセル化学工業(株)製2-ヒドロキシエチルメタクリレート/ε-カプロラクタム=1/1付加物)と無水コハク酸からカルボキシル基末端メタクリル酸エステルモノマーを合成した。

##### 【0043】製造例5

製造例2と同様にして、2-ヒドロキシエチルメタクリレート/ネオペンチルグリコールカーボネート=1/1付加物とヘキサヒドロ無水フタル酸からカルボキシル基末端メタクリル酸エステルモノマーを合成した。

#### 【0044】アクリル樹脂の合成

##### 製造例6

反応容器にS-150（昭永化学工業社製芳香族炭化水素系溶剤）40.0部、メチルイソブチルケトン（MIBK）21.3部を仕込み、窒素雰囲気下攪拌しながら100℃へ昇温し、これへ2-エチルヘキシルメタクリレート7.3部、製造例5のモノマー48.8部、カヤエステルO（化薬アクゾ製開始剤）1.5部の混液を3時間で等速滴下した。滴下終了後30分間攪拌を続けた後、カヤエステルO 0.15部とS-150 20部の溶液を30分で等速滴下した。滴下終了後1時間攪拌

表 1

	製造例6	製造例7	製造例8	製造例9	製造例10	製造例11	製造例12
S-150	40.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0	30.0
MIBK	21.3	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0	13.0
HEA <sup>1)</sup>	21.3	30.0	25.0	12.0	20.8		
4-HBA <sup>2)</sup>				18.2		40.0	40.0
MAA <sup>3)</sup>			2.0	6.1			
EHMA <sup>4)</sup>	71.3	22.0			62.5	50.0	56.3
ST <sup>5)</sup>		4.0	48.0	53.0	9.1	21.3	15.0
製造例2のモノマー					29.8		
製造例3のモノマー						28.3	
製造例4のモノマー							63.5
製造例5のモノマー	48.8	44.0	25.0	10.7			
カヤエステルO	3.0	1.0	1.0	1.1	1.0	0.7	4.0
酸価	46.8	59.6	46.9	54.3	48.2	47.0	59.2
水酸基価	117.4	233.7	194.8	164.4	132.6	111.6	89.2
数平均分子量	22,000	62,000	49,000	55,000	58,000	74,000	10,000

- 1) HEA: 2-エチルヘキシルアクリレート
- 2) 4-HBA: 4-ヒドロキシブチルアクリレート
- 3) MAA: メタクリル酸
- 4) EHMA: 2-エチルヘキシルメタクリレート
- 5) ST: スチレン

30

#### 【0047】アクリルグラフトポリエステル樹脂

##### 製造例13

反応容器にS-150 20部、MIBK 17部、製造例1のポリエステル樹脂20部を仕込み、窒素雰囲気下攪拌しながら100℃へ昇温し、2-ヒドロキシエチルアクリレート17部、2-エチルヘキシルメタクリレート57部、製造例5のアクリルモノマー39部、カヤエステルO 1.2部の混液を3時間で等速滴下した。滴下終了後30分間攪拌を続けた後、カヤエステルO 0.12部とS-150 20部の溶液を30分間で等速滴下し、その後1時間同温度で攪拌した。その後反応温度を140℃に昇温し、同温度を維持したまま窒素雰囲気下で4時間攪拌を続けた。酸価40、水酸基価80、数平均分子量99,000のアクリルグラフトポリ

エステル樹脂を得た。酸価46.8、水酸基価117.4、数平均分子量67,000のアクリル樹脂を得た。

##### 【0045】製造例7～12

配合を表1のように変更し、製造例6と同様にして表1に示すアクリル樹脂を得た。

##### 【0046】

##### 【表1】

エステル樹脂を得た。

【0048】これを60℃まで冷却し、窒素気流を停止し、ジメチルエタノールアミン（DMEA）で中和率100%に中和し、30分間攪拌した。これに不揮発分が25%となるように脱イオン水を1時間で等速滴下した。60℃を維持したままさらに1時間攪拌し、水性ワニスを得た。ワニスのチクソトロピーインデックス（TI値）は4以上であり、高い構造粘性を示した。

【0049】製造例14～18および比較例1～2配合を表2のように変更し、製造例13と同様にして表2に示す水性ワニスを得た。

##### 【0050】

##### 【表2】

表 2

	比較例1	比較例2	製造例13	製造例14	製造例15	製造例16	製造例17	製造例18
ポリエステル樹脂	20	20	20	50	20	33	20	20
S-150	28	28	40	28	28	28	28	28
MIBK	12	12	17	12	12	12	12	12
HEA	17	17	17	15	20	8		
4-HBA						12	17	17
MAA	6	6			1.8	5		
EHMA	57	30	57	11			40	45
ST		27		2	38.4	35	17	12
製造例2のモノマー							22.6	
製造例3のモノマー								50.8
製造例4のモノマー			39	22	20	7		
カヤエステルO	0.8	0.8	1.2	0.5	0.8	0.7	0.8	0.8
酸価	40	40	40	30	40	40	45	55
水酸基価	100	100	80	75	95	90	65	70
数平均分子量	120000	101000	50000	100000	102100	67000	100000	45000
DMEAによる中和率(%)	140	140	100	120	100	80	120	90
水性ワニスの粘性 Tl値	2	1.8	>4	>4	>4	3.7	2.7	2.8

水性ワニスの粘性：チクソトロピーインデックス (Tl) 値で表した。

Tl値 = (6 rpmでの粘度) / (60 rpmでの粘度) (20℃, B型粘度計)

#### 【0051】分散用樹脂

##### 製造例19

反応器にジエチレングリコールモノブチルエーテル (BDG) 400部を仕込み、撹拌下100℃の条件でスチレン100部、メタクリル酸メチル172部、ラウリルアクリレート230部、アクリル酸メチル219部、ブラクセルFM-1 (ダイセル化学工業 (株) 製) 218部、メタクリル酸61部およびカヤエステルO 10部からなるモノマー混合物を3時間で等速滴下し、更に30分後BDG50部、カヤエステルO 3部を30分間で滴下し、その温度で更に1時間反応させて酸価40、水酸基価50、数平均分子量17,000のアクリル樹脂 (以下このものを「分散用樹脂」という) を得た。

【0052】得られた分散用樹脂を85℃で加熱撹拌しこれにトリエチルアミン87部及び脱イオン水2952部を加えて水溶化することにより透明で粘稠な水溶液を得た。得られた水溶液の固形分は22%であった。

#### 【0053】顔料分散ペースト

##### 製造例20

製造例19の分散用樹脂溶液不揮発分100部に対し、二酸化チタン42部、硫酸バリウム10部を加え、ディスペーで撹拌して顔料分散ペーストを得た。

#### 【0054】粉体クリヤー塗料

##### 製造例21

##### 1. アクリル樹脂ワニスの製造

反応容器にキシレン630部を仕込み、130℃に昇温した。滴下ロートを用いて、スチレン200部、グリシジルメタクリレート450部、メタクリル酸メチル27

0部、イソブチルメタクリレート80部及びカヤエステルOが75部からなる混合液を3時間で等速滴下した。滴下終了後30分間保持の後、更に、カヤエステルOを1部及びキシレン70部からなる溶液を30分間で滴下した。滴下終了後、更に1時間、130℃にて反応を継続し、キシレンを減圧蒸留により除去してアクリル樹脂ワニスを得た。

#### 【0055】2. 粉体クリヤー塗料の製造

得られたアクリル樹脂ワニス70部、デカシジカルボン酸19.1部、CF-1056 (東レダウコーニングシリコン社製) 0.11部、ベンゾイン0.89部をヘンシェルミキサー (三井三池製作所社製) にて乾式混合し、次いで、コニーダーPR-46 (スイス、ブス社製) にて、100℃の温度で溶解分散し、冷却後、ハンマーミルにて粉碎し、150メッシュの金網で分級して粉体アクリルクリヤー塗料を得た。

#### 【0056】実施例1～6および比較例3～4

表3に示した配合により、水性メタリックベース塗料【1】～【8】を作成した。

【0057】アルミ顔料 (アルミペーストNW-91-2061、アルミ金属顔料62%、東洋アルミ社製) は、前もって分散用樹脂、添加する場合顔料分散ペーストと均一に混合した。アクリルグラフトポリエステル樹脂成分及び硬化剤も、前もって混合し、硬化剤としてメラミン樹脂を用いる場合は、アクリルグラフトポリエステル樹脂を水溶化する際に混合水溶化し、その後、顔料等と均一混合した。更に、添加剤を添加し、室温で撹拌機を用いて水性メタリックベース塗料を作成した。ま

た、樹脂固形分100部に対してアルミ顔料は11.4～12.5部となるように配合した。表3中に、C-212は、三井サイテック社製メラミン樹脂硬化剤を、BL-116は、住友バイエル社製ブロックイソシアネー

表 3

水性メタリック・ベース塗料#		比較例3	比較例4	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
		1	2	3	4	5	6	7	8
水性樹脂	比較例1	66.5							
	比較例2		66.5						
	製造例13			66.5					
	製造例14				66.5				
	製造例15					49.5			
	製造例16						66.5		
	製造例17							66.5	
	製造例18								66.5
硬化剤	M-212	28.5			28.5	28.5	28.5	28.5	28.5
	BL-116		28.5	28.5					
	顔料分散ペースト					4.1			
	アルミ顔料	10	10	10	10	10	10	10	10
	分散用樹脂	5	5	5	5	17	5	5	5
添加剤	BYK-341	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
水性ワニスの粘性 Ti 値		1.3	1.1	3.4	3.3	2.9	2.4	2.5	2.4

表中、樹脂の配合量はそれぞれ樹脂の固形分を指す。

水性ワニスの粘性: チクソトロピーインデックス (TI) 値で表した。

TI値=6rpmでの粘度/60rpmでの粘度(20℃、B型粘度計)

#### 【0059】評価試験

得られた水性メタリックベース塗料2, 3へNACURE 5225 (アミンブロックした酸触媒、King Industries Inc. 社製) 1部を加えた後、  
30 フォードカップNo. 4で60秒になるように脱イオン水で希釈し粘度調整した。水性メタリックベース塗料1および4～8は酸触媒を添加することなく同様に粘度調整した。このようにして粘度調整した水性メタリックベース塗料〔1〕～〔8〕を、それぞれ、予め中塗り塗装された鋼板上にスプレー塗装にて乾燥膜厚が10～50μmとなるように塗装し、80℃で10分間乾燥させた。

【0060】次いでクリアー塗料を乾燥膜厚が40μmとなるように塗装した。5分間セッティングしてから、ベースコートとクリアコートとを同時に140℃で30分間焼付けた。  
40

【0061】実施例1～6、比較例3, 4の各塗料の作業性を、下記方法で評価した。なお、塗装条件は25℃の温度で湿度65%と85%の2水準で行った。

【0062】また使用したそれぞれの水性メタリックベース塗料の貯蔵安定性についても下記方法で評価した。

ト硬化剤を、それぞれ表す。BYK-341は、ビッケミージャパン社製シリコーン系消泡剤を表す。

【0058】

【表3】

結果を併せて表4に示した。

#### 【0063】評価方法

##### 1. タレ限界膜厚

薄膜部で10μm、厚膜部で50μmとなるように傾斜塗装した塗膜におけるタレの塗膜欠陥のない最大膜厚をもってタレ限界膜厚とした。タレ限界膜厚25μm以上を合格とした。実施例1～6の塗料は、いずれも合格であった。

##### 2. ワキ限界膜厚

薄膜部で10μm、厚膜部で50μmとなるように傾斜塗装した塗膜におけるワキの塗膜欠陥のない最大膜厚をもってワキ限界膜厚とした。ワキ限界膜厚25μm以上を合格とした。実施例1～6の塗料は、いずれも合格であった。

##### 3. 貯蔵安定性

希釈直後の初期安定性、及び、希釈後の塗料を40℃、10日間静置した時の分散状態を目視で判定した。

【0064】

【表4】



表 4

		比較例3	比較例4	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
クリアー塗料		PD	O-150	O-150	O-150	O-150	PD	PD	O-150
水性メタリックベース塗料 #		1	2	3	4	5	6	7	8
湿度65%	タレ限界膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	30	35	50	52	55	47	40	43
	ワキ限界膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	26	24	30	33	37	36	28	29
湿度85%	タレ限界膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	10	13	45	47	48	44	36	35
	ワキ限界膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	20	19	26	30	30	29	25	24
貯蔵安定性 初期		均一	均一	均一	均一	均一	均一	均一	均一
経時後		均一	一部沈降	均一	均一	均一	均一	均一	均一

クリアー塗料 PD・・・粉体クリアー塗料

O-150・・・日本ペイント製メラミンクリアー塗料 スーパーラックO-150

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 9 D 5/00

C 0 9 D 5/00

D

133/06

133/06

167/00

167/00

// C 0 8 G 63/91

C 0 8 G 63/91

(C 0 8 F 220/10

220:26

212:08)